Studien über das Anthokyan

(II. Mitteilung)

von

Dr. Viktor Grafe.

Aus dem pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1909.)

In meiner ersten Mitteilung über diesen Gegenstand[1] habe ich gezeigt, daß sich der rote Malvenfarbstoff *(Althaea rosea)* durch ein bestimmtes Verfahren in zwei gefärbte Anteile zerlegen läßt, die sich zunächst dadurch unterscheiden, daß der eine, welcher krystallinisch erhalten wurde, in absolutem Alkohol mit violettroter Farbe nach Zufügung eines Tropfens Salzsäure löslich war, während der andere, amorphe Anteil sich in angesäuertem Wasser mit hellroter Farbe löste. Die elementaranalytische Untersuchung ergab für den ersteren die Formel $C_{14}H_{16}O_6$, für letzteren $C_{20}H_{30}O_{13}$; aus diesem ließ sich leicht Dextrose abspalten, wodurch seine Glykosidnatur erwiesen war, ferner ließ sich zeigen, daß der wasserlösliche Anteil eine zweibasische Säure darstellt und eine Karbonylgruppe enthält.

Zweck der vorliegenden Untersuchung war, auch den anderen, in absolutem Alkohol löslichen Anteil näher zu charakterisieren. Die Darstellung und Reinigung erfolgte genau in derselben Weise, wie dies in der vorhergegangenen Mitteilung beschrieben ist. Die Schwierigkeit hiebei liegt in dem Umstand, daß beim Extrahieren der Malvenblüten mit Alkohol größere Mengen Schleim ins Extrakt übergehen, welcher dann die Bearbeitung und namentlich die Reinigung des Farbstoffes sehr

[1] Studien über das Anthokyan, 1. Mitteilung, diese Sitzungsberichte, Bd. CXV, Abt. I (1906).

erschwert. Dieser Mißstand kann durch Verwendung absoluten Alkohols vermieden werden, wodurch aber allerdings die Ausbeuten an Farbstoff auf ein Minimum zurückgehen. Der Umstand, daß nur Lösungsmittel mit freien Hydroxylen, wie Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Glyzerin etc., nicht aber Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff den Farbstoff auflösen, legte den Gedanken nahe, daß man die genannten Lösungsmittel durch andere substituieren könnte, welche analog gebaut sind, aber mit Wasser nicht mischbar wie die höheren einwertigen Alkohole oder doch leicht in wasserfreiem Zustand Verwendung finden könnten wie das Phenol. Die angestellten Versuche zeigten aber, daß hier nicht so sehr die chemische Konstitution des Lösungsmittels eine Rolle spielt als die elektrolytische Dissoziation. Reiner Isobutyl- und Amylalkohol lösen den Farbstoff nicht merklich auf, wohl aber nach Hinzufügung einer geringen Menge wässeriger Säure. Ebenso verhält sich die Karbolsäure, wenn sie im wasserfreien Zustand vorliegt. Es wurde versucht, Phenol, das mit einer Spur Wassers versetzt war, zur Extraktion des Farbstoffes aus den Blättern zu verwenden; Schleim löst sich dabei nicht mit auf und man kann nach vollzogener Extraktion die Karbolsäure durch Ausschütteln mit Äther, in dem sich wohl das Phenol, nicht aber der Farbstoff löst, entfernen. Aus dem oben angeführten Grund erwies es sich auch als unmöglich, das Anthokyan durch Extraktion mit Amylalkohol zu gewinnen, der mit trockenem Salzsäuregas gesättigt war, und es mag auch die Erscheinung damit zusammenhängen, daß alkoholische Auszüge roter Blüten wenig gefärbt sind, durch die geringste Spur Säure aber intensiv rote Farbe annehmen

Obwohl also behufs Isolierung des Malvenfarbstoffes die früher eingeschlagene Methode beibehalten wurde, ergab sich für die Gewinnung des alkohollöslichen Anteiles ein einfacherer Weg. Wenn man nämlich die Malvenblüten, nachdem sie von Kelch und Staubgefäßen befreit, mit Äther behufs Entfernung von Fetten etc. am Wasserbade gekocht worden sind, mit Schwefelsäure 1 : 1 mehrere Stunden am Wasserbade digeriert, so erhält man eine tief violettrote Lösung, welche über gehärteten Filtern abfiltriert wurde. Diese Lösung

wurde durch Erhitzen am Wasserbade eingeengt, sie enthielt keinen Schleim; wurde sie nunmehr mit Wasser stark verdünnt, so setzte sich der ganze Farbstoff als tiefroter Niederschlag am Boden ab und konnte nach dem Neutralisieren mit Soda leicht abfiltriert werden. Zur Entfernung des Natriumsulfates und des durch die Hydrolyse mittels Schwefelsäure aus dem Schleim entstandenen Zuckers wurden die Farbstoffkörner mit Wasser gründlich gewaschen und dann in absolutem Alkohol aufgelöst, zur weiteren Reinigung aus dieser Lösung mit Äther gefällt und diese Operation einigemal wiederholt, der Farbstoff schließlich bei 100° getrocknet. Durch das beschriebene Verfahren war offenbar aus dem wasserlöslichen Anteil der alkohollösliche entstanden, was nach den entsprechenden Formelbildern nur möglich erscheint, wenn zunächst durch die Wirkung der Schwefelsäure das wasserlösliche Glukosid in seine Komponenten Dextrose und den Körper $C_{14}H_{18}O_8$ zerlegt und die letztere Substanz endlich durch Wasserentzug und Reduktion in die alkohollösliche Modifikation übergeführt worden ist.

Acetylierung des alkohollöslichen Anteiles.

Die Substanz zeigte in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die Ausfällung violblauer Flocken, wodurch die Wahrscheinlichkeit phenolischen Hydroxyls gegeben war. Infolgedessen wurde der Versuch gemacht, durch Acetylieren die Anzahl der Hydroxylgruppen zu ermitteln. Die getrocknete, fein gepulverte Substanz wurde mit der zirka vierfachen Menge Essigsäureanhydrid und der gleichen Menge frisch geschmolzenen Natriumacetats vermischt und etwa eine Stunde im Ölbad unter Rückflußkühlung behandelt, die überschüssige Essigsäure durch Kochen mit Methylalkohol und nachheriges Abdestillieren des Methylacetats entfernt. Das gebildete Acetylprodukt löst sich in Wasser nicht, kann daher durch Eingießen in Wasser erhalten werden; es läßt sich aus Methylalkohol in roten Krystallen gewinnen. Das abgesogene Produkt wurde gründlich gewaschen, getrocknet und dann nach Zugabe von 5 cm^3 Alkohol mit Ätznatron (3 g auf 15 cm^3 Wasser) verseift. Nach beendeter Verseifung wurde der Alkohol abgedampft, die

Lösung mit Phosphorsäure angesäuert und die gebildete Essigsäure durch Destillation mit Wasserdampf in ein vorgelegtes Kölbchen getrieben. Durch Kochen am Rückflußkühler wurde hier alle Kohlensäure entfernt und dann in gewöhnlicher Weise unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator die Essigsäure titriert.

0·7853 *g* des Acetylproduktes verbrauchten nach der Verseifung 42·9 cm^3 $^n/_{10}$ Kalilauge. Es waren also 0·2574 *g* Essigsäure vorhanden gewesen, entsprechend 0·18447 *g* CH_3CO = 23·49%.

Das aber würde bei einem Körper von der Molekularformel $C_{14}H_{16}O_6$ nach einfacher Proportion zwei Acetylgruppen entsprechen. Die Zahl 23·49% für die eingeführten Acetyle stimmt merkwürdigerweise annähernd mit der von R. Glan[1] bei seinen nach demselben Ziel gerichteten Versuchen gefundenen überein, obwohl dieser Forscher offenbar ganz andere Produkte in Händen hatte und bezüglich ihrer auch zu ganz anderen Schlüssen kam.

Über die Stellung der beiden Hydroxyle gab der Abbau des alkohollöslichen Farbstoffanteiles durch Schmelzen mit Ätzkali Aufschluß, vorausgesetzt, daß keine Umlagerungen dabei vor sich gegangen waren. Die Kalischmelze wurde im Nickeltiegel in der Weise vorgenommen, daß reines Ätzkali in wenig Wasser gelöst, bis zum ruhigen, gleichmäßigen Fluß über freier Flamme erhitzt und die Substanz (etwa 10 *g*) dann unter fortwährendem Rühren allmählich eingetragen wurde. Nachdem die Schmelze dünnflüssig geworden war, wurde sie ausgegossen, nach dem Erkalten in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert. Das Ganze wurde nun mit Äther im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und hinterließ nach Abdunsten des Äthers eine weiße Substanz, die aber erst nach wiederholten Versuchen farblos erhalten werden konnte, da sie an der Luft sehr schnell braun wurde; besonders war das in schwach alkalischer Lösung der Fall und erinnerte an die Erscheinung, welche Frémy und

[1] R. Glan, Über den Farbstoff der schwarzen Malve, Erlangen 1892.

Cloëz[1] bei ihren Blütenextrakten mit Alkohol beobachteten. Auch hier ging die ursprünglich blaue Farbe ihrer alkoholischen »Cyanin«lösung in Baungelb über, was diese Forscher auf eine Reduktion zurückführen. Aber auch wenn man die wässerige Lösung des Farbstoffes mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, tritt diese charakteristische Verfärbung in Braungelb ein. Auch Ammoniak liefert in der wässerigen Lösung der vorerwähnten Substanz einen mehr rostbraunen Niederschlag, ammoniakalische Silbernitratlösung wird augenblicklich unter Abscheidung von Silber reduziert. Alle diese Reaktionen gaben Anhaltspunkte dafür, daß es sich um ein mehrwertiges Phenol handelt. Die wässerige Lösung der Substanz wurde mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und unter Kühlung Natriumbichromatlösung vorsichtig zufließen gelassen. Es entstand ein dunkelgrüner, fast schwarzer Niederschlag, der bei weiterem Zusatz des Oxydationsmittels in Gelbrot überging, wobei der charakteristisch stechende Geruch nach Chinon auftrat, das allerdings infolge geringer Quantität nicht isoliert wurde. Es handelte sich also beim Kaliabbau der alkohollöslichen Anthokyankomponente wohl um Hydrochinon, wobei das vorhin erwähnte grüne Zwischenprodukt jedenfalls durch das bei der Oxydation des Hydrochinon zu Chinon entstehende Chinhydron repräsentiert wurde. Auch die Reaktion mit essigsaurem Blei, welches in der wässerigen Lösung des Spaltungskörpers keinen Niederschlag hervorrief, spricht für diesen Befund. Es verdient allerdings hervorgehoben zu werden, daß die oben erwähnten Zersetzungsprodukte nur bei wenig energischer Behandlung mit Kali entstanden, daß die Schmelztemperatur etwa 160° nicht übersteigen und die Operation nur kurze Zeit fortgesetzt werden durfte. Länger dauerndes Schmelzen bei höherer Temperatur lieferte eine dunkle Masse, die nur zum Teil in Äther und Wasser löslich war. Dieser Teil aber erwies sich seinen Reaktionen — Fällung mit Bleiacetat, grüne Färbung mit Eisenchlorid, die mit etwas Ammoniak in Violett übergeht — nach als Brenzkatechin. Nun ist bekanntlich auch Brenzkatechin in alkalischer Lösung sehr

[1] Journal für praktische Chemie, Bd. 62, p. 270.

unbeständig, wird an der Luft sehr bald grün, dann schwarz. Die rotbraune Substanz aber, welche bei durchgreifender Kalischmelze entstanden war, erschien als »phlobaphen«ähnliche Masse, welche nicht weiter definiert werden konnte. Eine phlobaphenähnliche Atomgruppierung im Malvenanthokyan erscheint schon mit Rücksicht auf den adstringierenden Geschmack des Farbstoffes plausibel. Jedenfalls kann nach den bisherigen Ergebnissen weder die Para- noch die Orthostellung der beiden Hydroxyle als im nativen Anthokyan vorliegend behauptet werden. Das Auftreten von Brenzkatechin unter den Spaltungsprodukten des Malvenfarbstoffes beansprucht ein gewisses Interesse insofern, als es schon mehrfach mit der Schwarzbraunfärbung von Pflanzenpreßsäften und abgestorbenen Pflanzenteilen ursächlich in Zusammenhang gebracht worden ist. Weevers[1] wies darauf hin, daß »das Schwarzfärben absterbender Pflanzenteile öfters auf einer Oxydation des Brenzkatechins unter Mitwirkung einer Oxydase beruhen mag« und auch ich[2] konnte nachweisen, daß z. B. die Dunkelfärbung von Rübensäften durch das Vorhandensein von Brenzkatechin bedingt werde, eine Anschauung, die auch Gonnermann[3] bestätigen konnte, welcher früher Homogentisinsäure als farbbedingendes Agens der Pflanzensäfte angesehen wissen wollte.

Nun hat J. Palladin[4] in einer Reihe neuerer Arbeiten wahrscheinlich gemacht, daß durch fermentative Spaltung von Eiweißkörpern im Pflanzenorganismus aromatische Verbindungen entstehen, welche durch Oxydation als Chromogene in mehr oder weniger dunkle Farbstoffe übergehen; hieher rechnet dieser Forscher unter anderen auch die Entstehung des Anthokyans. Das Auftreten von Brenzkatechin und, wie Glan schon

[1] Th. Weevers, Jahrb. für wiss. Botanik, Bd. XXXIX, p, 229 (1903), zitiert nach Czapek, Biochemie der Pflanzen, II, 542.

[2] V. Grafe, Über die Dunkelfärbung von Rübensäften, Zeitschr. für Zuckerindustrie und Landwirtschaft, 1. Heft, 1908.

[3] M. Gonnermann, Zur Dunkelfärbung der Rübensäfte, Zeitschr. des Vereines der deutschen Zuckerindustrie, Bd. 56, techn. Teil (1907), 1068.

[4] J. Palladin, Das Blut der Pflanzen, Ber. der deutschen bot. Ges., Bd. XXVI a, p. 125 (1908). Ders., Über die Bildung der Atmungschromogene in den Pflanzen, ebendas., p. 389.

früher konstatierte, auch dessen Muttersubstanz, der Protokatechusäure bei der Kalischmelze, ferner von Trinitrophenol bei der Oxydation mit Salpetersäure — bei durchgreifender Oxydation entsteht Oxalsäure — lassen einen Zusammenhang des Anthokyans mit Gerbstoffen, ferner mit Xanthon- und Flavonderivaten als durchaus plausibel erscheinen. Auch das Auftreten geringer Mengen eines vanilleartig riechenden Körpers, wahrscheinlich Piperonal oder ein nahestehendes Protokatechinderivat, wie es Glan bei seinen Versuchen auffand, stimmt damit überein. Diese Anschauung wird neuerdings in zwei Arbeiten von Miß Wheldale[1] auf breiter Basis durchgeführt. Die Verfasserin findet stets gelbe Pigmente aus der Gruppe der Xanthone und Flavone in Verbindung mit den Anthokyanfarbstoffen in gefärbten Pflanzengeweben vor. Im Anschlusse an Overton's Arbeiten könnte das Anthokyan auch als glykosidische Verbindung gerbstoffartiger Substanzen aufgefaßt werden. Die nicht unbegründete Meinung Wheldale's geht dahin, es könnten jene gelben Farbstoffe die Chromogene des roten Anthokyans im Sinne Palladin's sein.

Damit steht durchaus das Ergebnis eines Versuches im Einklang, durch welchen eine durchgreifende Reduktion der behandelten Farbstoffkomponente bewirkt werden sollte. Die Alkohollösung wurde mit einem Überschusse von Jodwasserstoffsäure unter Hinzufügung einer kleinen Quantität roten Phosphors im Ölbad am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieb eine orangegelbe, nicht krystallisierte Substanz, welche, der Kalischmelze unterworfen, Brenzkatechin oder dessen Muttersubstanz Protokatechusäure entstehen ließ, wie die entsprechenden Reaktionen, weißer Niederschlag mit basischem Bleiacetat und grüne Färbung mit Eisenchlorid, die mit Soda in Rot oder Violett überging, andeuteten. Allerdings erhält man auch durch Oxydation mit Salpetersäure oder alkalischer Permanganatlösung

[1] M. Wheldale, The Colours and Pigment of flowers, with special reference to genetics, Proceed. of the r. Society B., Vol. 81 (1909) und On the nature of Anthocyanin, Proc. of the Cambridge philosoph. Soc., Vol. XV, Pt. II. Hier auch ausführliche Literaturübersicht.

gelbe Substanzen, deren nähere Definierung bisher nicht gelungen ist.

Wheldale vertritt die Anschauung, zu welcher sie namentlich durch Kreuzungsversuche mit *Antirrhinum* geführt wurde, es gehe das Anthokyan direkt aus solchen aromatischen Komponenten der Xanthon-Flavonreihe durch Vermittlung eines oxydierenden Ferments hervor, in der Weise, daß die verschieden roten Farbstoffe der Blüten durch verschiedene Oxydationsstufen dieser Chromogene repräsentiert sind. Die weiße oder gelbe Blütenfarbe kann unter Umständen durch den Verlust eines oder des anderen, zur Anthokyanbildung wesentlichen Faktors, des Chromogens oder der Oxydase, hervorgerufen werden. Auch Heise[1] und Gautier[2] fanden bei der Kalischmelze der von ihnen aus Heidelbeeren, respektive Rotwein dargestellten Farbstoffe Protokatechusäure als Zersetzungsprodukt. Wheldale versuchte nun, den wässerigen farblosen Extrakt aus *Primula sinensis*-Blüten mit Auflösungen der nach De Stoeklin[3] gewonnenen Peroxydase aus Meerrettich unter Hinzufügung von Wasserstoffperoxyd zu behandeln. Tatsächlich gelang es auf diese Weise, eine rote Färbung zu erhalten, die allerdings schnell in Braun überging. Aus den Beeren von *Ligustrum vulgare* erhielt die Verfasserin so wie ich aus Malvenblüten zwei in ihrer Nuance verschiedene rote Farbstoffe, die sich durch ihre Lösungsverhältnisse gegen Wasser und Alkohol, ihr Verhalten gegen Alkalien und Eisensalze, mit denen sie ebenso wie mit Bleizucker grüne, respektive blaue Niederschläge lieferten, scharf unterschieden. Das stimmt mit den analogen Ergebnissen von Heise und Gautier überein. Auch Griffith[4] kommt in seinen Versuchen über den Farbstoff von *Geranium* und *Verbena* zu dem Schluß, daß die resultierenden Farbstoffe, wiewohl sie, wie alle bisher unter-

---

[1] R. Heise, Arbeiten des kais. Gesundheitsamtes, Berlin, V, 618 (1889) und IX, 478 (1894).

[2] Arm. Gautier, Comptes rend., T. 86, p. 1507 und T. 114, p. 623.

[3] De Stoecklin, Contrib. à l'étude de la peroxydase, Genève, Inst. de botanique, 1907.

[4] Griffiths, Die Pigmente des Geraniums und anderer Pflanzen, Ber. der deutschen chem. Ges., XXXVI, 1903, p. 3959; Chemical News, 88, p. 249.

suchten Blütenfarbstoffe, sich als stickstofffrei erwiesen, doch Spaltungsprodukte von Proteiden sein können, wie das später Palladin bezüglich der Chromogene tatsächlich angenommen hat. Dieser Forscher schreibt dem Verbenenfarbstoff die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ zu; auch hier liegen nach seinen Versuchen, welche ihn zu einem Diacetylderivat führten, zwei Hydroxylgruppen vor. Bezüglich der Entstehung des Anthokyans hat namentlich M. Mirande[1] durch Beobachtung parasitärer Blattinsekten, deren Larvenhüllen er anatomisch und mikrochemisch untersuchte, Angaben gemacht. Nach ihm muß, damit die Bildung von Anthokyan erfolge, außer der Lichtwirkung Anhäufung von Substanzen, wie Glukose, Tannin, Phlorogluzin und Gegenwart einer Oxydase gegeben sein. Fehlt einer dieser Faktoren, dann tritt die Rötung nicht oder nicht so stark ein. Durch den Einstich des Insekts und die dadurch hervorgerufene lebhaftere Tätigkeit der Oxydasen in den beschädigten Geweben erfolgt auch intensivere Pigmentbildung. Auch nach der Meinung von Pollacci und Buscalioni[2] ist die Bildung des Anthokyan eine Oxydasewirkung. Wenn man annimmt, daß mehrwertige Phenole, wie sie nunmehr durch verschiedene Untersuchungen aus den verschiedenen Anthokyanen isoliert wurden, nativ oder zu größeren Komplexen vereinigt im Blütenfarbstoff vorliegen oder daß Xanthone und Flavone oder Gerbstoffe als Muttersubstanzen dieser Pigmente zu gelten haben, so hat tatsächlich der Gedanke, daß diese schon an der Luft durch Oxydation leicht in tiefer gefärbte Derivate übergehenden Körper die Chromogene der Blütenfarbstoffe bilden, manches für sich. Die verschiedenartige Konstitution dieser aromatischen Substanzen, der Besitz reaktionsfähiger Gruppen, die leicht zu Verkettungen mannigfacher Art Veranlassung geben können, ließen die verschiedene Zusammensetzung der Anthokyane trotz der mehr oder weniger gleichen Färbung leicht verstehen,

---

[1] M. Mirande, Sur un cas de formation d'anthocyanine sous l'influence d'une morsure d'insecte. Compt. rend., T. CXLIII, 1906, und Sur l'origine de l'anthocyanine déduite de l'observation de quelques insectes parasites des feuilles, ebendas., T. CXLV, 1907.

[2] L. Buscalioni é G. Pollacci, Atti dell' Istituto botanico di Pavia, Bd. 8, 1904, p. 135.

ohne daß man, wie das Wheldale getan hat, bloß die verschiedene Oxydationstufe dafür ins Treffen führen müßte. Denn daß sich unter dem Grüppenbegriff »Anthokyan« zahlreiche Farbstoffe der Pflanzen verbergen, kann wohl heute als sicher gelten, Farbstoffe, denen vielleicht ein gleiches oder ähnliches Kohlenstoffgerüst, aber im Detail eine sehr verschiedene Anordnung von Seitenketten am aromatischen Kern zugrunde liegt. Denn die gemeinsame Eigenschaft der Bildung von Leukoverbindungen, die verschiedene Ionenfärbung und manche anderen sind Gruppeneigentümlichkeiten, für welche die konstant festgehaltene gleiche Anordnung nur zweier oder weniger Substituenten Schuld tragen kann.

Was nun die bisher untersuchten Blüten- oder Früchtepigmente anlangt, in denen wie beim Malven-, Heidelbeer-, Weinfarbstoff zwei Farbstoffe, die miteinander nahe verwandt sind, vorliegen, so wäre es entweder möglich, daß beide nebeneinander in der lebenden Zelle vorliegen oder daß der eine aus dem andern erst durch die Extraktion und den Prozeß der Isolierung gebildet worden ist, oder daß schließlich durch enzymatische Prozesse in der Pflanzenzelle selbst erst der eine aus dem anderen hervorgeht. Die Verwandtschaft der beiden Komponenten ist ja gewöhnlich sehr groß, indem z. B. im Falle des Heidelbeerfarbstoffes der eine das Glukosid des anderen vorstellt, beim Malvenfarbstoff noch Reduktion und Abspaltung von Wasser neben der Hydrolyse eintreten muß, um von dem einen zum andern zu gelangen. Auch Palladin's Atmungschromogene sind nichts anderes als aromatische Paarlinge von pflanzlichen Glukosiden, die nach ihrer Abspaltung durch Oxydation die verschiedenen Pigmente entstehen lassen. Aber diese Spaltung wird einen umso komplizierteren Verlauf nehmen müssen, je komplizierter das vorliegende Glukosid gebaut ist, und so glaube ich nicht, daß einfache Oxydation eines flavonartigen Körpers durch ein Enzym hinreichen wird, um einen Anthokyanfarbstoff entstehen zu lassen, sondern daß erst kompliziertere Synthesen und darauffolgende Spaltungen im Organismus zu deren Entstehung führen werden. Da wir wissen, daß durch Anlagerung von Alkylen die Nuance eines Farbstoffes dunkler wird, wäre es vielleicht nicht aussichtslos,

durch zweckmäßige Anlagerung solcher Gruppen etwa an ein Xanthon oder Flavon zu anthokyanartigen Substanzen, von gelben zu roten Farbstoffen, zu gelangen. Für die natürliche Umwandlung einer löslichen Anthokyanmodifikation in eine unlösliche spricht auch der Umstand, daß Molisch[1] Anthokyankrystalle von *Pelargonium zonale* und aus der Rose beschreibt, welche er durch Behandlung der betreffenden Blütenblätter mit Essigsäure oder zehnprozentiger Salzsäure erhalten hatte und die sich als in reinem Wasser unlöslich erwiesen. Es liegt hier die Annahme sehr nahe, daß durch die genannte Behandlung das Anthokyanglukosid gespalten und dann in die wasserunlösliche Modifikation übergegangen war.

Wiesner[2] hat vor längerer Zeit die Anschauung ausgesprochen, daß die Anwesenheit von Gerbstoffen die Grünfärbung von Anthokyanlösungen mit Alkalien bedinge, indem sich anthokyanführende Zellen mit einer Spur Alkali blau färben und daß bei einem kleinen Überschuß an Alkali die grüne Färbung auftritt, indem dann Grün als Mischfarbe zwischen dem Blau des Anthokyan und dem Gelb der anderen Zellinhaltstoffe resultiert. Diese Anschauung, welche ich auf Grund meiner früheren Versuche über den Malvenfarbstoff ablehnen mußte, indem ich die blaue Färbung für das saure, die grüne für das neutrale Alkalisalz der zweibasischen Farbstoffsäure in Anspruch nahm, wird durch die neuen Arbeiten von Wheldale wieder aufgenommen und sie erscheint, wenn man die genannten Körper als Muttersubstanzen der Anthokyane akzeptiert, tatsächlich gut gestützt. Allerdings darf nicht vergessen werden, daß die labilen Farbstoffkomponenten schon durch die Hinzufügung des starken Alkali verändert und umgewandelt werden können, so daß veränderte Färbungen mit Reagentien nicht die Reaktion des nativen Farbstoffes, sondern die eines sekundär entstandenen Produktes anzeigen könnten.

---

[1] H. Molisch, Über amorphes und krystallisiertes Anthokyan, Bot. Ztg., 1905, H. VII/VIII, p. 159.

[2] J. Wiesner, Einige Beobachtungen über Gerb- und Farbstoffe der Blumenblätter, Bot. Ztg., 1862, 20.

Die Untersuchung des in absolutem Alkohol löslichen Anteiles des Malvenanthokyans, der aus den Blüten direkt durch Behandlung mit halbkonzentrierter Schwefelsäure erhalten werden konnte, ergab das Vorhandensein zweier Hydroxyle durch die Möglichkeit der Einführung zweier Acetylgruppen. Durch Schmelzen mit Ätzkali wurde Hydrochinon und später Brenzkatechin erhalten. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure entsteht eine gelbe Substanz, die durch nachfolgendes Schmelzen mit Ätzkali Protokatechusäure oder Brenzkatechin ergibt. Der Zusammenhang des Malvenanthokyans mit Gerbstoffen oder Substanzen der Xanthon-Flavongruppe wird dadurch und mit Rücksicht auf die Versuche anderer wahrscheinlich gemacht.[1]

[1] Ganz neuerdings hat R. Combes in ausgedehnten Untersuchungen auf den Zusammenhang der Kohlehydratzufuhr und Anthokyanbildung hingewiesen. Die Bildung von Anthokyanen, die der Autor als phenolische Glukoside ganz im Einklang mit meinen Untersuchungen charakterisiert, wird durch Zuckeranhäufung bewirkt, indem Glykosidbildung und durch den intensiveren Stoffwechsel auch die Prozesse der Oxydation, damit aber die Anthokyanbildung gefördert wird. (R. Combes, Rapport entre les composés hydrocarbonés et la formation de l'anthocyane. Annales de sciences naturelles, T. IX, p. 275 [1909]).